

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



# AUSLEGESCHRIFT 1 041 479

F 18434 IVa/12i

ANMELDETAG: 16. SEPTEMBER 1955

BEKANNTMACHUNG  
DER ANMELDUNG  
UND AUSGABE DER

AUSLEGESCHRIFT: 23. OKTOBER 1958

## 1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Rektifizieren wäßriger Lösungen von Wasserstoffperoxyd in technischem Maßstab. Das Verfahren wird nachfolgend für die Herstellung von Wasserstoffperoxydlösungen mit Konzentrationen von über 60% beschrieben. Es eignet sich besonders zur Herstellung von hochkonzentrierten Lösungen mit über 90% Peroxydgehalt, kann aber auch für die Konzentrierung verdünnterer Lösungen Anwendung finden.

Hochkonzentriertes Wasserstoffperoxyd hat erhebliche technische Bedeutung auf Grund der hohen Energieabgabe bei der Zersetzung; außerdem bildet sich bei der Zersetzung aktiver Sauerstoff, der auf verschiedenen Anwendungsgebieten eingesetzt werden kann. Die effektive Energieabgabe steigt mit steigender Konzentration rasch an. Bisher war man im wesentlichen auf die Verwendung von Lösungen mit maximal etwa 90%  $H_2O_2$  angewiesen, da konzentriertere Lösungen nicht ohne erhebliche technische Schwierigkeiten in größerem Maßstab hergestellt werden konnten. Obwohl die vorliegende Erfindung auch bei der Darstellung von Lösungen geringerer Konzentration Anwendung finden kann, ist sie doch besonders für hochkonzentrierte Lösungen von über 90% Wasserstoffperoxyd geeignet, einmal, weil solche Peroxydkonzentrationen bisher in technischem Maßstab überhaupt nicht zu erreichen waren, zum anderen, weil sie das erste wirtschaftliche Verfahren zur Darstellung so hoch konzentrierter Lösungen bildet.

Im Laboratoriumsmaßstab ist Wasserstoffperoxyd bereits in Konzentrationen bis annähernd 100% hergestellt worden, und zwar durch mehrfach wiederholtes Umkristallisieren. Hierbei ist es jedoch erforderlich, eine ganze Reihe von Arbeitsstufen zu durchlaufen, die im wesentlichen durch Kristallisation, Trennung der Festkörper von der Mutterlauge, Erschmelzen der abgetrennten Festkörper und erneute Kristallisation gekennzeichnet sind. Eine Übertragung dieses Verfahrens in technischem Maßstab verbietet sich infolge der zu großen Anlage- und Betriebskosten, die das Verfahren wirtschaftlich untragbar machen.

Demgegenüber ermöglicht die Erfindung die Darstellung höchstkonzentrierter Wasserstoffperoxydlösungen in einer einzigen Verfahrensstufe und in technischem Maßstab. Durch die Einfachheit des Herstellungsverfahrens ist auch die Wirtschaftlichkeit gewährleistet.

Das Verfahren der Erfindung entspricht im Prinzip einer Rektifikation zweier Bestandteile in einer Rektifiziersäule, wobei eine feste und eine flüssige Phase, die beide die Bestandteile Wasserstoffperoxyd und Wasser enthalten, im Gegenstrom zueinander bewegt werden, und umfaßt folgende Verfahrensschritte:

Die Ausgangslösung wird in einer Rektifiziersäule

## Verfahren zur Konzentrierung von Wasserstoffperoxyd

Anmelder:

Food Machinery and Chemical  
Corporation,  
San José, Calif. (V. St. A.)

Vertreter: Dipl.-Ing. L. Hirmer, Patentanwalt,  
Berlin-Halensee, Katharinenstr. 21

George Grant Crewson, Snyder, N. Y.,  
und Joseph Ralph Ryan, Kenmore, N. Y. (V. St. A.),  
sind als Erfinder genannt worden

## 2

so weit abgekühlt, daß sich ein zweiphasiges System aus einer festen Kristallphase und einer flüssigen Mutterlauge, die sich gemäß dem Gleichgewicht hinsichtlich der Wasserstoffperoxydkonzentration unterscheiden, ausbildet; die Temperatur längs der Rektifiziersäule wird in an sich bekannter Weise so geregelt, daß sie von einem zum anderen Ende hin langsam ansteigt; die feste Kristallphase wird längs der Säule fortschreitend in Gebiete höherer Temperatur und die Mutterlauge fortschreitend in Gebiete tieferer Temperatur bewegt, so daß Kristalle und Mutterlauge über die gesamte Säulenlänge in Gegenstrom zueinander fließen und dauernd in Gebiete eintreten, in denen ihre Zusammensetzungen nicht dem durch die Umgebungstemperatur bestimmten Gleichgewicht entsprechen, was infolge der Tendenz zur Neueinstellung des Gleichgewichts zu einem dauernden Stoffaustausch führt und eine Anreicherung des Wasserstoffperoxyds in der einen Phase und eine Verarmung des Wasserstoffperoxyds in der anderen Phase bewirkt; das Konzentrat und die Restlauge werden von den Enden der Rektifiziersäule kontinuierlich oder intermittierend abgezogen.

Das erfindungsgemäße Verfahren erlaubt die Herstellung von Wasserstoffperoxydlösungen extremer Reinheit hinsichtlich störender Verunreinigungen. Das Verfahren kann sowohl kontinuierlich als auch intermittierend betrieben werden. Es ist trotz der Her-

stellung höchstkonzentrierten Wasserstoffperoxyds durch hohe Bericbssicherheit gekennzeichnet.

Fig. 1 ist ein Längsschnitt durch eine Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens bei der Rektifikation eines Gemisches im Konzentrationsbereich von über 60% Wasserstoffperoxyd, bei dem die auskristallisierende feste Phase spezifisch schwerer ist als die flüssige Mutterlauge;

Fig. 2 ist eine Tabelle, in der die Temperaturen sowie die Konzentration der festen und der flüssigen Phasen aus Wasserstoffperoxyd und Wasser für jeden Querschnitt der Apparatur gemäß Fig. 1 dargestellt sind. Die Tabelle ist so angeordnet, daß die Daten, die für einen bestimmten Querschnitt des Apparates gelten, horizontal neben diesem Querschnitt angeordnet sind. Zum Zwecke besserer Übersichtlichkeit ist die Rektifizierungssäule gemäß Fig. 1 in achtzehn aufeinanderfolgende Zonen unterteilt gedacht;

Fig. 3 ist ein Querschnitt durch eine Vorrichtung zur Konzentrierung von Wasserstoffperoxydlösungen geringerer Konzentration, wie sie dann Verwendung findet, wenn die auskristallisierende feste Phase spezifisch leichter ist als die Mutterlauge;

Fig. 4 gibt wieder die für jeden Querschnitt der Rektifizierungssäule gemäß Fig. 3 gültigen Daten hinsichtlich Temperatur und Konzentration der festen sowie flüssigen Phase in horizontaler Ausrichtung zu Fig. 3;

Fig. 5 ist eine graphische Darstellung der Solidus- und Liquiduskurve beliebiger Mischungen von Wasserstoffperoxyd und Wasser. Auf der Ordinate ist die Temperatur in °C, auf der Abszisse der Peroxydgehalt der Lösung in % aufgetragen.

In der Vorrichtung gemäß Fig. 1 zur Verarbeitung von wäßrigen Wasserstoffperoxydlösungen mit Peroxydgehalten von über 60%, bei denen also die auskristallisierende feste Phase reicher an Wasserstoffperoxyd und spezifisch schwerer ist als die flüssige Phase, ist am Oberende der Apparatur ein zylindrischer Kristallisierbehälter 10 angeordnet. Er ist mit einer Rückführleitung 11 für die Mutterlauge und einer Speiseleitung 12 für die Frischbeschickung versehen. Erstere mündet in das obere, zylindrische Stück des Kristallisierbehälters, letztere in seinen konusförmigen Boden 13. Der Kristallisierbehälter 10 hat einen als Wärmeaustauscher dienenden Mantel 14 sowie ein Rührwerk 15. An den Mantel oder Wärmeaustauscher 14 ist eine Zu- und eine Abfuhrleitung 16 bzw. 18 für ein Kühlmittel angeschlossen. Vorzugsweise wird ein direktes, expandiertes Kühlmittel verwendet.

Das Unterende des konischen Bodens 13 des Kristallisierbehälters 10 ist mit dem Oberende eines senkrecht angeordneten Rohres 19 verbunden. Behälter 10 und Rohr 19 bilden zusammen eine Rektifizierungssäule. Das Rohr 19 ist von einem Mantel oder Wärmeaustauscher 20 umgeben, in dessen unteres Ende über eine Speiseleitung 21 ein Wärmeaustauschmittel eingeführt wird; dieses fließt durch eine Ausfuhrleitung 22 am Oberende wieder ab. Die Ausfuhrleitung 22 mündet in einen Tank 23, der mit einer Heizschlange 24, einer Zuleitung 25 und einer Ableitung 26 ausgestattet ist. Die Speiseleitung 21 ist mit dem Boden des Tanks 23 verbunden. Das flüssige Wärmeaustauschmittel wird mittels einer Pumpe 28 umgewälzt.

Das im Verfahren der Erfindung anfallende Konzentrat wird vom Boden des Rohres 19 durch ein Überlaufstandrohr 29 abgenommen. Dieses erstreckt sich in Form eines U-Rohr-Schenkels zweckmäßig bis ungefähr in die Höhe des Oberendes von Rohr 19, kann jedoch in jeder beliebigen Höhe münden, sofern

diese unterhalb der Höhe des Flüssigkeitsspiegels im Kristallisierbehälter 10 liegt. Im Überlaufrohr 29 ist ein Ventil 27 angeordnet.

Im Kristallisierbehälter 10 wird mittels eines Temperaturreglers 30 eine konstante Flüssigkeitstemperatur aufrechterhalten. Hierzu taucht der Temperaturregler in die Flüssigkeit ein und steuert ein Ventil 31 in der Kühlmittelspeiseleitung 16. Die Geschwindigkeit des Durchflusses des als Heizmittel wirkenden Wärmeaustauschmittels durch den Raum zwischen Rohr 19 und Mantel 20 wird durch einen Temperaturregler 32 in der Heizmittelaustrittsleitung 22 gesteuert, indem der Temperaturregler ein Ventil 33 in der Heizmittelzuführungsleitung 21 reguliert. Die Wärmezufuhr zur Heizschlange 24 wird durch einen Temperaturregler 34 geregelt, der in das aus dem Unterende des Rohres 19 austretende Konzentrat eintaucht und ein Ventil 35 in der Eintrittsleitung 25 der Heizschlange 24 steuert. Der Mantel oder Wärmeaustauscher 20 könnte natürlich auch durch direkten Wasserdurchsatz entsprechend erwärmt werden, da jedoch die Temperatur im beschriebenen Beispiel der Herstellung von hochkonzentriertem Wasserstoffperoxyd durchweg unter 0° C liegen muß und eine Regelung des Temperaturgefälles von der Spitze zum Fuß des Rohres 19 wünschenswert ist, wird einem unabhängigen, kraftangetriebenen Umwälzsystem, in welchem sowohl Temperatur als auch Menge des Heizmittels gesteuert werden können, der Vorzug gegeben.

Zu Beginn des Betriebs einer Vorrichtung gemäß Fig. 1 wird das Ventil 27 im Überlaufstandrohr 29 geschlossen und eine wäßrige Wasserstoffperoxydlösung durch die Speiseleitung 12 zugeführt. Diese füllt das Rohr 19 und den Kristallisierbehälter 10 bis zur Höhe der Abfuhrleitung 11. Anschließend wird die Lösung im Kristallisierbehälter 10 auf -20° C abgekühlt, indem unter Steuerung durch den Temperaturregler 30 ein Kühlmittel durch den Mantel 14 geleitet wird. Infolge der Abkühlung kristallisieren Feststoffe aus und setzen sich nach unten durch das Rohr 19 ab. Im Rohr 19 wird eine nach unten ansteigende Temperatur eingestellt, indem das Heizmedium aus der Zuführungsleitung 21 in den Mantel 20 eingeführt wird. Das Heizmittel steigt unter ständiger Abkühlung infolge Wärmeaustausch im Mantel 20 aufwärts und wird am Oberende durch die Abfuhrleitung 22 in den Tank 23 zurückgeleitet. Das Temperaturgefälle im Rohr 19 wird durch die Regler 32 und 34 gesteuert. Im vorliegenden Falle beträgt die Temperatur am Boden des Rohres -3° C und fällt mit zunehmender Höhe des Rohres gleichmäßig bis auf -20° C ab. Diese Temperatur von -20° C am Oberende des Rohres 19 ist gleich der Temperatur, auf welche die in den Kristallisierbehälter eingespeiste Lösung abgekühlt wird. In der Tabelle 2 sind die Temperaturverhältnisse in den aufeinanderfolgenden Höhenabschnitten des Rohres 19 dargestellt, und zwar in Intervallen von je 1° C.

Wenn gemäß Fig. 1 eine 90%ige Wasserstoffperoxydlösung in der Zone 1 der Säule, d. h. im Kristallisierbehälter und dem konischen Bodenteil 13, auf eine Temperatur von -20° C abgekühlt wird, bildet sich eine feste Kristallphase. Gemäß Fig. 5 und 2 haben die ausgeschiedenen Kristalle eine Wasserstoffperoxydkonzentration von 93,2%, die Konzentration der Mutterlauge beträgt 82,5%. Da das spezifische Gewicht der Kristalle höher ist als das der Mutterlauge, setzen sie sich infolge Schwerkraft ab. Die Kristalle treten also in die Zone 2 ein. In der Zone 2 beträgt die Temperatur -19° C, demgemäß befinden sich die Kristalle, deren Erstarrungspunkt

ja bei  $-20^{\circ}\text{C}$  liegt, nicht im Gleichgewicht. Es findet also ein Stoffaustausch statt unter Bildung von Kristallen höherer und einer Mutterlauge niedriger Konzentration.

Um die Verhältnisse des Stoffaustausches bequemer darstellen zu können, sei schematisch angenommen, daß die aus Zone 1 in Zone 2 eintretenden Kristalle infolge der Erwärmung schmelzen. Dann bildet sich in Zone 2 durch Schmelzen der Kristalle mit 93,2%  $\text{H}_2\text{O}_2$  aus Zone 1 eine Wasserstoffperoxydlösung mit einem Gehalt von ebenfalls 93,2% Wasserstoffperoxyd. Gemäß Fig. 5 scheiden sich jedoch bei  $-19^{\circ}\text{C}$  aus einer Lösung mit mehr als 83,2% Wasserstoffperoxyd Kristalle mit einem Wasserstoffperoxydgehalt von 93,5% aus. Es bildet sich also eine feste Phase mit 93,5% Wasserstoffperoxyd und eine flüssige Phase mit 83,2% Wasserstoffperoxyd. Da die in der Zone 2 gebildeten Festkörper einen Peroxydgehalt von 93,5% aufweisen, während die von oben aus der Zone 1 kommenden Kristalle einen geringeren Peroxydgehalt von 93,2% haben, muß ein Aufwärtsfluß einer Mutterlauge mit 83,2% Wasserstoffperoxyd aus Zone 2 in Zone 1 eintreten. Da diese Mutterlauge eine höhere Konzentration als die in Zone 1 befindliche Mutterlauge hat, werden sich bei der Abkühlung von  $-19$  auf  $-20^{\circ}\text{C}$  weiter Kristallanteile bilden, die dann ebenfalls wieder abwärts sinken.

In genau gleicher Weise sinken die Kristalle aus der Zone 2 von  $-19^{\circ}\text{C}$ , deren Wasserstoffperoxydgehalt 93,5% beträgt, in die Zone 3 ab, in der die Temperatur  $-18^{\circ}\text{C}$  beträgt; bei dieser Temperatur liegt das Gleichgewicht bei einer flüssigen Phase von 84% und einer festen Phase von 93,8% Wasserstoffperoxyd. Wie in Zone 2 müssen daher die eintretenden Kristalle »schmelzen«, da die Temperatur in diesem Gebiet oberhalb ihres Schmelzpunktes liegt. Gleichzeitig bilden sich neue Kristalle mit einem Wasserstoffperoxydgehalt von 93,8%, die sich nach unten in Zone 4 absetzen, während die Mutterlauge mit 84% Wasserstoffperoxyd aus Zone 3 aufwärts fließt und zuerst in Zone 2, dann in Zone 1 weiter in ihrem Wasserstoffperoxydgehalt erniedrigt wird.

Da mehr Festkörper in die Zone 2 eintreten als daraus absinken, und da die Temperatur der Zone 2  $1^{\circ}\text{C}$  höher liegen soll als die der Zone 1, muß nach der anfänglichen Kühlung zur Einstellung der Gleichgewichtsbedingungen eine gewisse Wärmemenge kontinuierlich aus dem Heizmantel 20 in die Zone 2 übertragen werden. Das gleiche gilt natürlich für Zone 3 und die anschließenden Säulenabschnitte.

Mit jeder in Abwärtsrichtung folgenden Zone wird die Wasserstoffperoxydkonzentration sowohl der flüssigen als auch festen Phase fortschreitend größer. Nach der schematischen Modellvorstellung setzen sich die Kristalle nach unten ab, wo sie bei der höheren Temperatur schmelzen, während die Mutterlauge aufwärts fließt und die der darüberliegenden Zone zugeführte Flüssigkeit vermehrt. An jeder Stelle des Rohres 19 strömen die Feststoffe von oben nach unten und die Flüssigkeit von unten nach oben. In jedem Falle treten die fließenden Stoffmengen laufend in die Gebiete ein, in denen sie sich nicht in dem der herrschenden Temperatur entsprechenden Gleichgewicht befinden. An jeder Stelle des Rohres 19 ist der Wärmegehalt der zufließenden Stoffmengen geringer als der der abfließenden Stoffmengen, so daß zur Gewährleistung des gewünschten Temperaturgefälles eine über die gesamte Rohrlänge gleichmäßige Wärmezufuhr durch den Wärmeaustauscher 20 erforderlich ist.

Gemäß dem beschriebenen Ausführungsbeispiel schreiten die Konzentrationsänderungen in beiden Phasen fort, bis in der untersten Zone 18 eine Temperatur von  $-3^{\circ}\text{C}$  erreicht ist. In diese Zone treten aus der Zone 17 Kristalle mit einem Wasserstoffperoxydgehalt von 99% ein. Da die Kristalle aus der Zone 18 nicht weiter herabsinken können, und die Temperatur in diesem Gebiet durch Wärmezufuhr auf  $-3^{\circ}\text{C}$  gehalten wird, entspricht die Zusammensetzung der Flüssigkeit in diesem Punkt einem Wasserstoffperoxydgehalt von 97,8% (vgl. Fig. 5 und 2). Bei Öffnung des Ventils 27 wird diese flüssige Phase der Zone 18 als an Wasserstoffperoxyd angereichertes Endprodukt abgezogen; das Konzentrat fließt durch das Überlaufstandrohr 29 ab.

Die im Rohr 19 gebildeten und sich absetzenden Kristalle füllen das Rohr in Form einer Kristallsäule. Die Konzentration der in jedem Rohrquerschnitt befindlichen flüssigen und festen Phase sind in der Tabelle 2 angegeben. Je tiefer der betrachtete Querschnitt, desto reicher sind die Phasen an Wasserstoffperoxyd. Die Abnahme des Konzentrats durch das Überlaufstandrohr 29 wird so eingestellt, daß der erforderliche Gegenstrom von Kristallen und Mutterlauge im Rohr und damit die fortschreitende Anreicherung in Richtung auf das unterste Austrittsende gewährleistet ist.

Der Grad, bis zu welchem das Rohr 19 mit Kristallen erfüllt ist, hängt von der Durchsatzgeschwindigkeit und den Konzentrationen des aus dem Rohr 29 ausfließenden Konzentrats und der aus der Leitung 11 ausfließenden Mutterlauge ab. Je dichter das Rohr 19 mit Kristallen erfüllt ist, um so intensiver ist der Phasenaustausch zwischen der aufwärts fließenden Mutterlauge und den absinkenden Kristallen. Je höher die geforderte Konzentration des Produktes und je niedriger die gewünschte Konzentration der Mutterlauge ist, um so mehr wird das Rohr 19 mit Kristallen gefüllt. Die Grenze der mit einer bestimmten Anlage erreichbaren Rektifizierung ist erreicht, wenn das Rohr 19 völlig mit Feststoffen angefüllt ist.

Zur Vereinfachung der Erklärung ist oben gesagt worden, daß die absinkenden Feststoffe »schmelzen« und die gebildete Lösung oder Schmelze neue Feststoffe höherer Konzentration »ausscheidet«. In Wahrheit handelt es sich jedoch um eine Rektifikation, bei der die Kristalle nicht schmelzen, sondern einem dauernden Stoffaustausch mit der umgebenden Flüssigkeit ausgesetzt sind. Beim Abwärtsfluß der Kristalle geben diese fortlaufend Stoffmengen als Flüssigkeit geringerer Konzentration ab und reichern sich damit selbst an Wasserstoffperoxyd an. Die durch das Rohr 19 absinkende Kristallmasse macht also keineswegs einen dauernden Phasenwechsel fest—flüssig—fest durch, sondern nimmt im Volumen dauernd ab unter gleichzeitiger Anreicherung an Wasserstoffperoxyd.

Beim Vorgang der Erfindung handelt es sich also um einen Rektifikationsprozeß, wobei der Stoffaustausch zwischen einer festen und einer flüssigen Phase vonstatten geht. Der Vorgang entspricht in seinen wesentlichen Zügen der Rektifikation eines Flüssigkeitsgemisches in einer Destilliersäule, bei der ein Stoffaustausch zwischen flüssiger und gasförmiger Phase stattfindet. Dem Sumpf der Kolonne entspricht der Kristallisierbehälter 10, dem Kolonnenkopf das Unterende der Säule 19. Mit zunehmender Entfernung vom Sumpf bzw. Kristallisierbehälter wächst die Konzentration der einen Komponente in beiden Phasen. Dem Rücklauf der Destilliersäule entspricht der Auf-

wärtsfluß der Mutterlauge. In jedem Querschnitt tritt ein erneuter Stoffaustausch ein, so daß sich eine fortschreitende Anreicherung ergibt.

Die Ausgangsbeschickung kann entweder, wie in der Fig. 1, in den Kristallisierbehälter 10 eingebracht werden oder aber an einem beliebigen Punkt längs des Rohres 19. Die Zuführungsstelle ist von der jeweiligen Betriebslage angepaßten praktischen Überlegungen abhängig, z. B. hinsichtlich der Blockierung des Systems infolge starker Kristallbildung an der Einlaßstelle.

Das Verfahren der Erfindung kann auch bei Wasserstoffperoxydlösungen Anwendung finden, deren Konzentrationsverhältnisse hinsichtlich ausgeschiedener Kristalle und verbleibender Mutterlauge durch die linken Kurvenäste gemäß Fig. 5 gekennzeichnet sind. Es dient hier in gleicher Weise zu einer Trennung der Beschickung in einen Anteil geringerer und einen Anteil höherer Konzentration. In diesem Gebiet sind jedoch die Kristalle spezifisch leichter als die im Gleichgewicht mit diesen Kristallen befindliche Mutterlauge. Sie steigen demgemäß in einem vertikalen Rohr nach oben. Aus diesem Grunde ist es in einer durch Schwerkraftwirkung betriebenen Rektifiziersäule erforderlich, die Kristalle aufwärts und die Mutterlauge abwärts strömen zu lassen. Hierzu dient die Vorrichtung gemäß Fig. 3. Diese entspricht in allen wesentlichen Merkmalen der Vorrichtung gemäß Fig. 1, nur ist sie um 180° gedreht. In der Tabelle gemäß Fig. 4 sind wieder die in der Rektifiziersäule herrschenden Temperatur- und Konzentrationsverhältnisse der flüssigen und festen Phase zusammengestellt. Die Wirkungsweise entspricht in allen Einzelheiten den obigen Ausführungen. Als einziger Unterschied ist am Oberende der Säule 19a ein Sieb 38 angeordnet, das den Aufwärtsfluß der aufschwimmenden Kristalle begrenzt.

Die dargestellten Ausführungsformen der Erfindung können in mancherlei Hinsicht abgewandelt werden, ohne hierdurch den Rahmen der Erfindung zu überschreiten. Beispielsweise kann man zur Sicherung der Gegenstrombewegung von Kristallen und Flüssigkeit an Stelle des Dichteunterschiedes zwischen fester und flüssiger Phase eine mechanische Vorrichtung, wie einen Förderer od. dgl., anwenden.

#### PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Konzentrierung von wäßrigen Wasserstoffperoxydlösungen, dadurch gekennzeichnet, daß die Ausgangslösung in einer Rektifiziersäule so weit abgekühlt wird, daß sich ein

zweiphasiges System aus einer festen Kristallphase und einer flüssigen Mutterlauge, die sich gemäß dem Gleichgewicht hinsichtlich der Wasserstoffperoxydkonzentration unterscheiden, ausbildet, daß die Temperatur längs der Rektifiziersäule in an sich bekannter Art so geregelt wird, daß sie von einem zum anderen Ende hin langsam ansteigt, daß die feste Kristallphase längs der Säule fortschreitend in Gebiete höherer Temperatur und die Mutterlauge fortschreitend in Gebiete tieferer Temperatur bewegt wird, so daß Kristalle und Mutterlauge über die gesamte Säulenlänge in Gegenstrom zueinander fließen und dauernd in Gebiete eintreten, in denen ihre Zusammensetzungen nicht dem durch die Umgebungstemperatur bestimmten Gleichgewicht entsprechen, und daß Konzentrat und Restlauge von den Enden der Rektifiziersäule kontinuierlich oder intermittierend abgezogen werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1 zur Konzentrierung von wäßrigen Wasserstoffperoxydlösungen mit über 60%  $H_2O_2$ , dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur der Rektifiziersäule so gesteuert wird, daß sie vom Kopf der Säule zum Boden hin langsam ansteigt, so daß die Kristalle, die spezifisch schwerer und reicher an Wasserstoffperoxyd als die jeweils umgebende Mutterlauge sind, infolge der Schwerkraft in der Säule nach unten in Gebiete fortschreitend ansteigender Temperatur sinken, während die flüssige Phase in Gegenrichtung durch die Kristallsäule in Gebiete fortschreitend fallender Temperatur aufsteigt, und daß das Konzentrat am Boden der Säule und die verdünntere Restlauge am Kopf der Säule abgezogen werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1 zur Rektifizierung von wäßrigen Wasserstoffperoxydlösungen mit weniger als 45%  $H_2O_2$ , dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur der Rektifiziersäule so gesteuert wird, daß sie vom Kopf der Säule zum Boden hin langsam abfällt, so daß die Kristalle, die spezifisch leichter und ärmer an Wasserstoffperoxyd als die jeweils umgebende Mutterlauge sind, infolge des Auftriebs in der Säule nach oben in Gebiete fortschreitend ansteigender Temperatur steigen, während die flüssige Phase in Gegenrichtung durch die Kristallsäule hindurch in Gebiete fortschreitend fallender Temperatur absinkt, und daß die konzentriertere Lösung am Boden der Säule und die verdünntere Kristallschmelze am Kopf der Säule abgezogen werden.

Hierzu 1 Blatt Zeichnungen

		% $H_2O_2$	% $H_2O_2$
1	-20	82.5	93.2
2	-19	83.2	93.5
3	-18	84.0	93.8
4	-17	84.9	94.2
5	-16	85.7	94.6
6	-15	86.6	95.0
7	-14	87.5	95.4
8	-13	88.4	95.8
9	-12	89.3	96.2
10	-11	90.2	96.6
11	-10	91.1	96.9
12	-9	92.0	97.3
13	-8	93.0	97.7
14	-7	93.9	98.0
15	-6	94.9	98.3
16	-5	95.9	98.7
17	-4	96.8	99.0
18	-3	97.8	99.3

Fig. 2

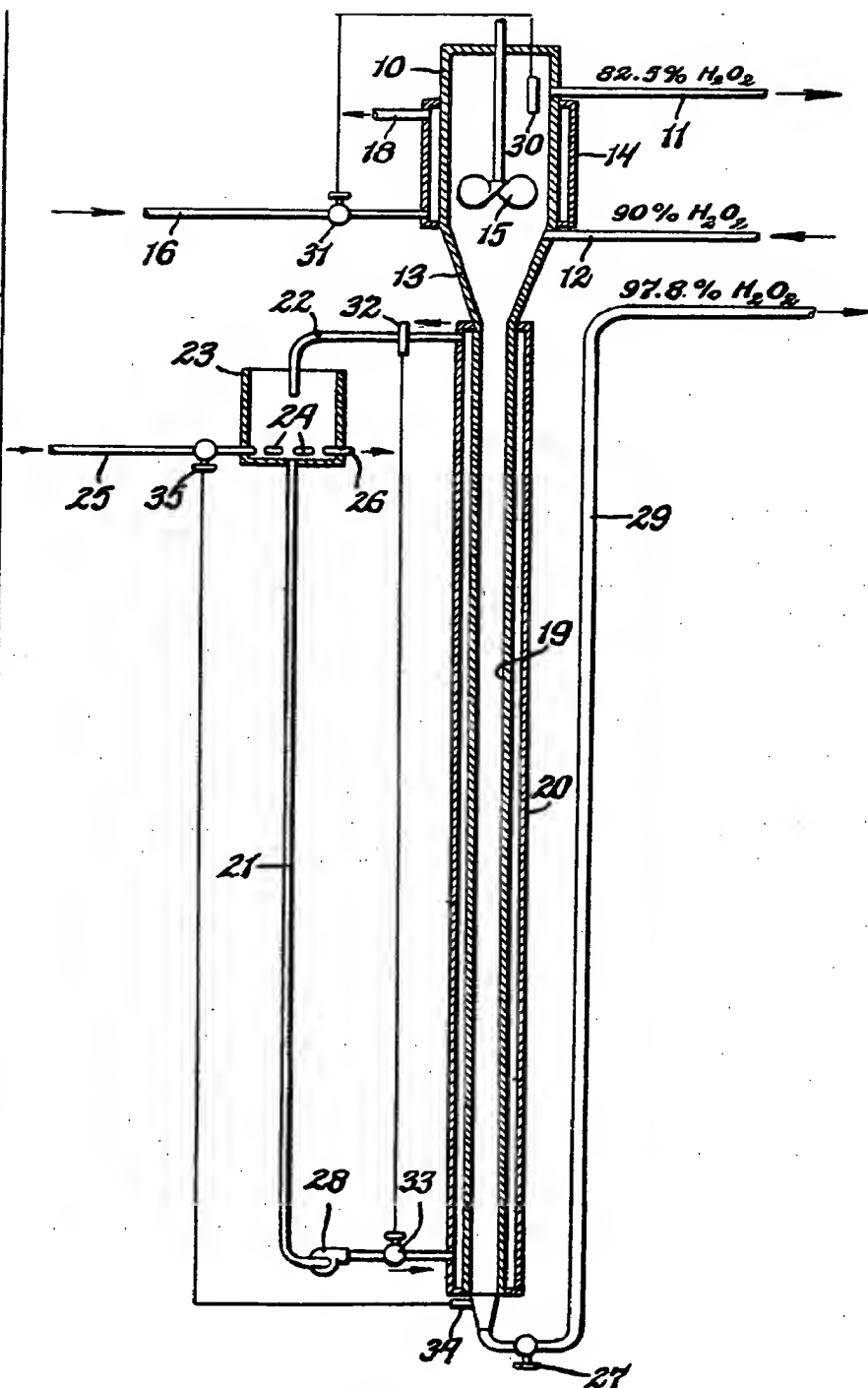


Fig. 1

		% $H_2O_2$	% $H_2O_2$
18	-2	3.5	0.8
17	-4	7.2	2.1
16	-6	10.3	3.6
15	-8	13.1	5.0
14	-10	15.6	6.8
13	-12	17.9	8.5
12	-14	20.0	10.0
11	-16	22.2	11.7
10	-18	23.9	13.6
9	-20	25.7	15.5
8	-22	27.5	17.4
7	-24	29.2	19.0
6	-26	30.7	20.5
5	-28	32.7	21.9
4	-30	33.8	23.2
3	-32	35.1	24.4
2	-34	36.5	25.5
1	-36	37.7	26.5

Fig. 4

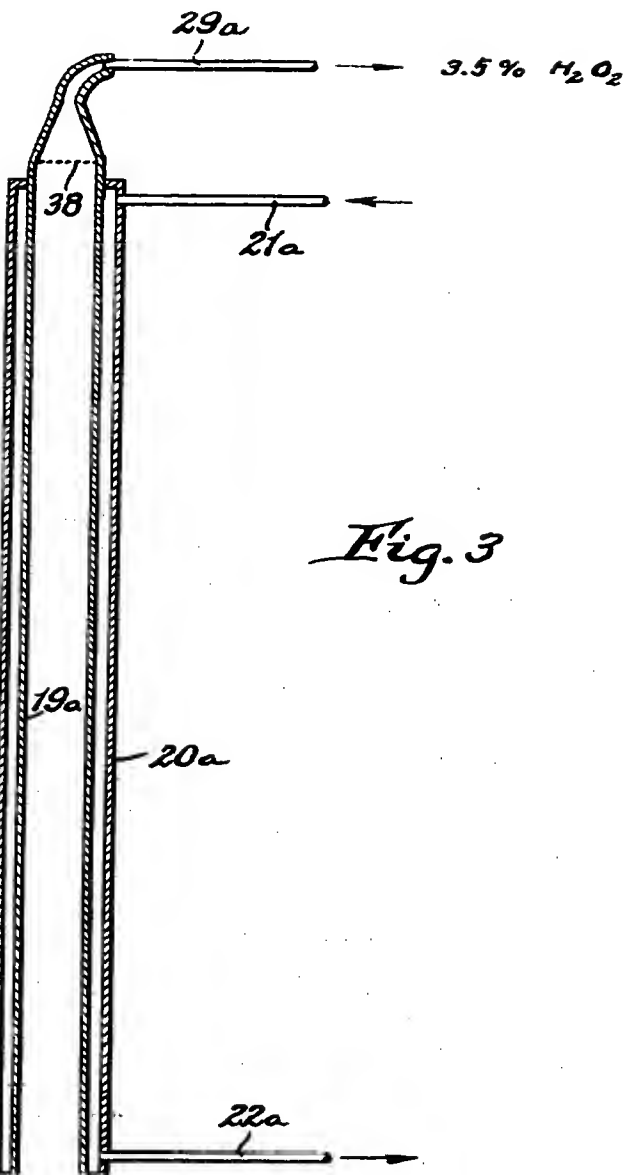
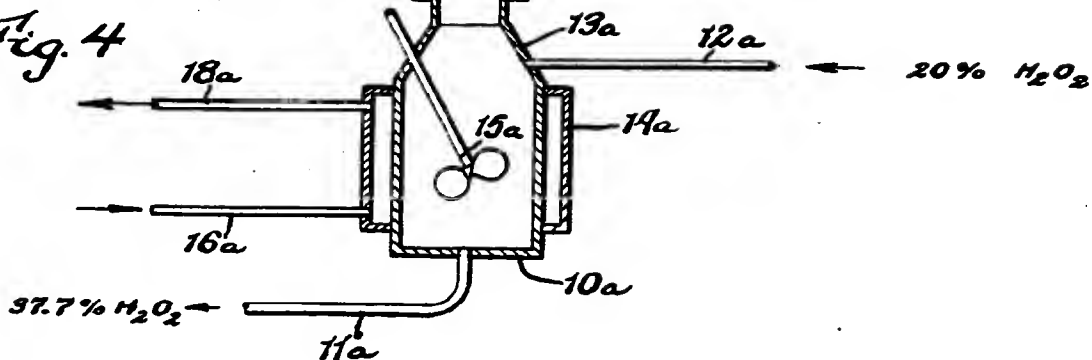


Fig. 3



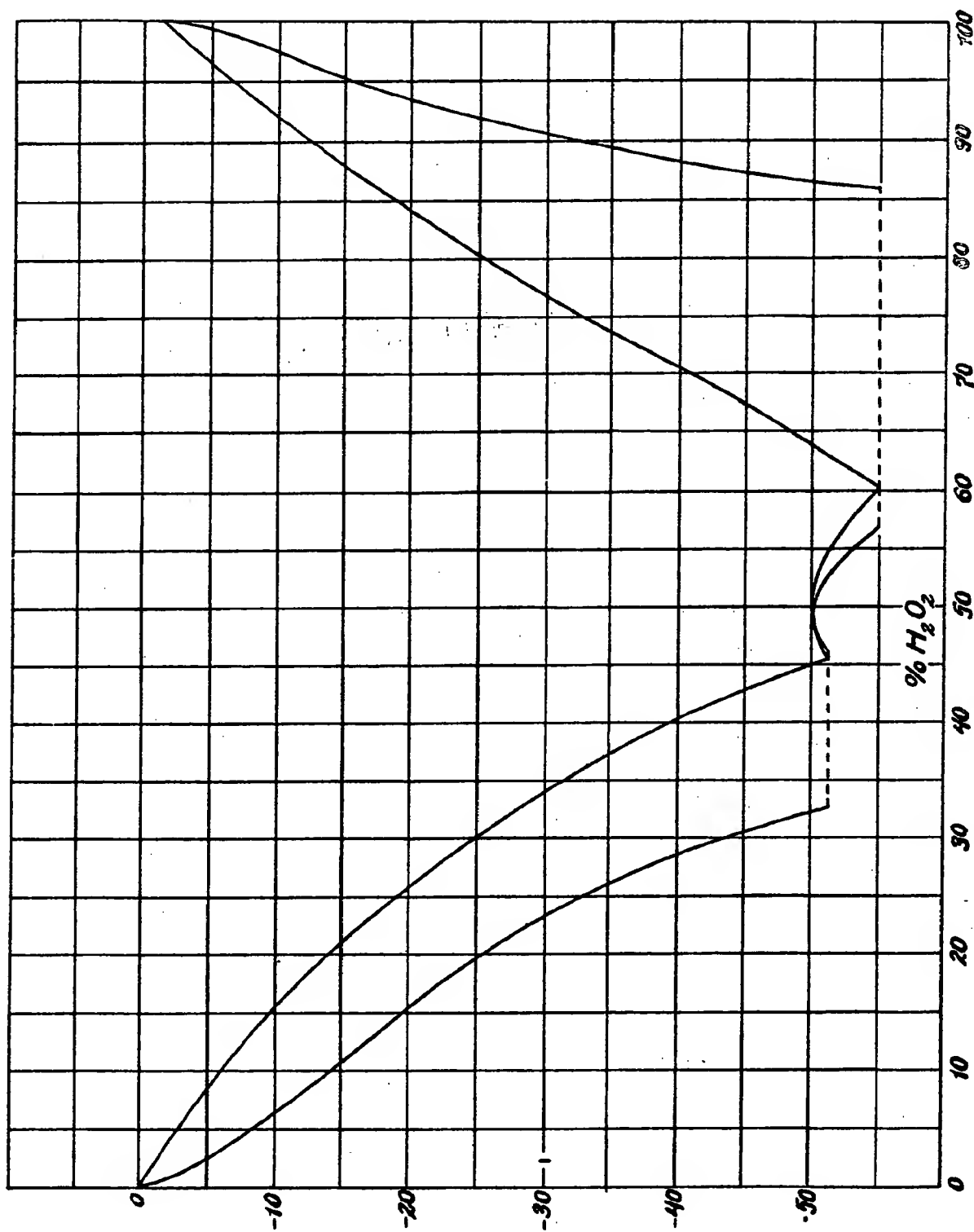


Fig. 5

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**